

|   |   |
|---|---|
| <p>2003-645874/61 A17 H07 (A97) <b>BADI 2001.12.19</b><br/> BASF AG *WO 2003051932-A1<br/> 2001.12.19 2001-1062567(+2001DE-1062567) (2003.06.26) C08F<br/> 8/32, C10M 149/00</p>  | <p>A(4-G5, 10-E1, 12-W2A) H(7-A, 7-G6)</p>  |
| <p><b>Polyisobutene derivatives of succinic acid, useful as lubricating oil additives, prepared by reaction of polyisobutene with maleic or anhydride followed by reaction with an alcohol or amine compound (Ger)</b><br/> C2003-176590 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ<br/> CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES<br/> FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG<br/> KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK<br/> MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC<br/> SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ<br/> VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG CH CY CZ DE<br/> DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU<br/> MC MW MZ NL OA PT SD SE SI SK SL SZ TR TZ<br/> UG ZM ZW)<br/> Addnl. Data: RATH H P, LANGE A, MACH H<br/> 2002.12.18 2002WO-EP14486</p> | <p>reaction of a polyisobutene with maleic acid or anhydride and reaction of the resulting polyisobutene-succinic acid derivative with at least one compound containing primary or secondary amine and/or hydroxy groups to form an amide or ester.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u><br/> Polyisobutene derivatives (I) of succinic acid are prepared by reacting a polyisobutene, with a reactive end group content of at least 80 %, a maximum Mp of the molecular weight distribution curve in the range 500-20,000 Daltons and a ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight (Mw/Mn) of less than 1.4, with maleic acid or maleic acid anhydride. Followed by reaction of the resulting polyisobutene-succinic acid derivative with at least one compound (II) containing at least one primary or secondary amine and/or hydroxy group to form an amide or ester.<br/> An <b>INDEPENDENT CLAIM</b> is included for a lubricant oil composition containing 0.5-25 wt. % of the polyisobutene derivative (I).</p> |
| <p><u>NOVELTY</u><br/> Polyisobutene derivatives of succinic acid are prepared by</p>   | <p>WO 2003051932-A+</p>   |

#### USE

The polyisobutene derivatives (I) are useful as viscosity modifying additives for lubricant oils (claimed).

#### ADVANTAGE

The derivatives (I) have improved viscosity properties and high dispersibility.

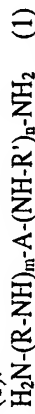
#### EXAMPLE

A polyisobutene ( $M_n$  of 2300,  $M_p$  of 2350) (400 g) was mixed with 2-propanol (4 g) at 10 mbar and 160 °C followed by the addition of maleic acid anhydride (25.5 g). The temperature was then increased to 225 °C for 5 hours and the reactor pressure was 1-2 bar. Heating was stopped, the pressure released and a vacuum applied at 200 °C to remove unreacted maleic acid anhydride. Some of the resulting polyisobutene succinic acid anhydride (400 g) was mixed with tetraethylene penta amine at 180 °C for 4 hours followed by application of a pressure of 1 mbar. The resulting product was mixed with a low viscosity mineral oil (60 wt. % active agent content).

#### TECHNOLOGY FOCUS

Organic Chemistry - Preferred Composition: The polyisobutene has a

maximum  $M_p$  value of 1500-15,000 Daltons. The compound (II) contains at least one primary amine group and preferably is of formula (1).



A = 2-20 C alkylene optionally containing non-neighboring oxygen atoms, or 5-20C cycloalkylene;

R, R' = 2-4C alkylene;

n,m = 0-5

The polyisobutene amine is prepared by polymerization of isobutene in the presence of an initiator system comprising a Lewis acid of covalent metal chlorides and semi-metal chlorides and at least one compound (III) containing at least one functional group (halogen, acyloxy or alkoxy). The functional group forms a carbocation under the conditions of polymerization and is bonded to a secondary or tertiary carbon atom or an alkyl or benzylic carbon atom in a solvent that is inert to the Lewis acid in a molar ratio of Lewis acid to compound (III) of 10:1-1:100, followed by successive reaction of the resulting polyisobutene with maleic acid or maleic acid anhydride followed by reaction with compound (II). Compound (III) is added in an amount of 0.001-0.3 moles per mole of isobutene. The Lewis acid is titanium (IV) chloride or boron trichloride. Compound (III) is of

WO 2003051932-A+

|                |   |                   |
|----------------|---|-------------------|
| 2003-645874/61 | <p>formula (2). <math>\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{)}_k\text{-X}</math> (2)</p> <p><math>k = 0\text{-}4</math>;</p> <p><math>X = \text{halogen, alkoxy or acyloxy}</math></p> <p>The polyisobutene is recovered by removal of the solvent at <math>\geq 150^\circ\text{C}</math>.<br/> The solvent is a 2-10C hydrocarbon or a 1-3C inert halogenated hydrocarbon. The lubricant composition is a light engine oil.<br/> (38pp2370DwgNo.0/0)</p> |                   |
|                |   | WO 2003051932-A/2 |

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/051932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 8/32,  
C10M 149/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14486

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Dezember 2002 (18.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 62 567.7 19. Dezember 2001 (19.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Peter  
[DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). LANGE,  
Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim  
(DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115  
Heidelberg (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AI,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYISOBUTENE AND POLYISOBUTENE DERIVATIVES FOR USE IN LUBRICANT COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: POLYISOBUTENE UND POLYISOBUTENDERIVATE FÜR SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polyisobutenyl derivatives of succinic acid, obtainable by: i) reacting a polyisobutene with maleic acid or maleic anhydride, said polyisobutene having a reactive terminal group content of at least 80 %, its molecular weight distribution being characterized by a maximum  $M_p$  of the distribution curve in the range of from 500 to 20000 daltons and a ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight  $M_w/M_n$  of less than 1.4; ii) reacting the polyisobutene-succinic acid derivative obtained in i) with at least one compound (I) that has at least one primary or secondary amino group and/or one OH group, while forming an amide or ester compound. The invention also relates to a method for the production and to the use thereof as an additive in lubricant compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt Polyisobutenyl-Derivate der Bernsteinsäure, erhältlich durch: i) Umsetzung eines Polyisobutens mit einem Gehalt reaktiver Endgruppen von wenigstens 80%, dessen Molekulargewichtsverteilung durch ein Maximum  $M_p$  der Verteilungskurve im Bereich von 500 bis 20000 Dalton und ein Verhältnis von gewichtsmitteltem Molekulargewicht zu zahlenmitteltem Molekulargewicht  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 charakterisiert ist, mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid; ii) Umsetzung des in i) erhaltenen Polyisobuten-Bernsteinsäure-Derivats mit wenigstens einer Verbindung I die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und/oder eine OH-Gruppe aufweist, unter Bildung einer Amid- oder Ester-Bindung, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Additiv in Schmierstoffzusammensetzungen.

WO 03/051932 A1

BEST AVAILABLE COPY

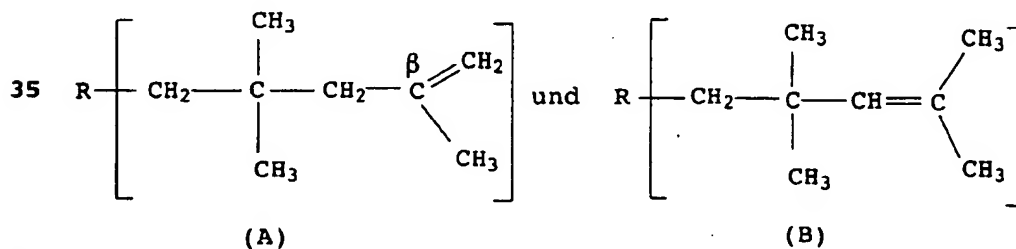
# Polyisobutene und Polyisobutenderivate für Schmierstoffzusammensetzungen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyisobutenen in Schmierstoffzusammensetzungen, sowie neue funktionalisierte Derivate von Polyisobutenen, deren Polyisobutenreste durch  
 10 eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Polydispersität  $M_w/M_n$  kleiner 1,4 charakterisiert sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Polyisobuten-Derivate als Schmierstoffadditive.

15 Derivate des Polyisobutens, die durch sukzessive Umsetzung von hochreaktivem Polyisobuten (PIB) mit Maleinsäureanhydrid (MSA) und anschliessende Umsetzung des dabei erhaltenen Reaktionsprodukts mit Alkoholen, Aminen oder Aminoalkoholen erhältlich sind - im Folgenden auch als Polyisobutenyl-Derivate der Bernsteinsäure,  
 20 kurz PIBSA bezeichnet - werden in Schmierstoffzusammensetzungen als Dispergatoren für Feststoffteilchen wie Ruß eingesetzt (siehe z.B. DE-A 27 02 604 und EP 602 863). Diese Dispergatoren weisen üblicherweise Polyisobutenyl-Reste mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000 Dalton auf.

25 Für die Herstellung der Polyisobuten-Derivate ist es naturgemäss wichtig, dass das eingesetzte Polyisobuten eine für die Umsetzung mit MSA hinreichende Reaktivität aufweist. Bei der Umsetzung von PIB mit MSA sind vor allem die olefinischen Endgruppen der  
 30 Formeln (A) und (B) einer Reaktion mit dem MSA zugänglich, wobei die Gruppen der Formel A die höchste Reaktivität aufweisen.



40 Aus diesem Grund sind Polyisobutene mit einem Gehalt von wenigstens 80 % olefinischen Endgruppen (Gruppen der Formeln A und B) insbesondere mit einem hohen Anteil an Endgruppen A wünschenswert.

45

Der Stand der Technik lehrt die Herstellung olefinterminiierter Polyisobutene durch kationische Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in Gegenwart von Bor-trifluorid-Komplex-Katalysatoren (siehe beispielsweise DE-A 27 02 5 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 und WO 99/31151). Die so erhaltenen Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen, insbesondere Endgruppen der allgemeinen Formel (A) auf.

- 10 Die durch Funktionalisierung der vorgenannten Polyisobutene her-  
gestellten Polyisobuten-Derivate weisen jedoch ein nicht zufrieden-  
stellendes Dispergier- und Viskositätsverhalten auf. Insbeson-  
dere weisen Produkte mit einer guten Dispergierwirkung häufig  
schlechte viskosimetrische Eigenschaften auf. Zwar kann die Dis-  
15 pergierwirkung durch Erhöhung des Molekulargewichts des Polyiso-  
butenyl-Restes verbessert oder durch erhöhte Additivmengen ausge-  
glichen werden. Hierdurch nimmt man jedoch eine Viskositätserhö-  
hung in Kauf, die insbesondere bei niedrigen Temperaturen uner-  
wünscht ist, beispielsweise im Hinblick auf die Verwendung der  
20 Dispergatoren in Leichtlaufölen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Disperga-  
toren für Schmiermittelzusammensetzungen auf Basis von Polyisobu-  
tenen bereitzustellen, die gleichzeitig eine hohe Dispergierwir-  
25 kung und ein verbessertes Viskositätsverhalten aufweisen.

Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, dass das mässige  
Viskositätsverhalten konventioneller Polyisobuten-Derivate und  
ihre mäßige Dispergierwirkung auf vergleichsweise hohe molekulare  
30 Uneinheitlichkeit der Polyisobutenreste zurückzuführen ist. Mit  
anderen Worten, die breite Molekulargewichtsverteilung der Poly-  
isobuten-Reste dieser Derivate führt dazu, dass Polyisobutene mit  
guter Dispergierwirkung, also einem höheren mittleren Molekular-  
gewicht, einen hohen Anteil an hochmolekularen Produkten enthal-  
35 ten, der das Viskositätsverhalten nachteilig beeinflusst, wohin-  
gegen die Polyisobutenderivate mit einem günstigeren Viskositäts-  
verhalten, also einem geringeren mittleren Molekulargewicht, ei-  
nen hohen Anteil an kurzkettigen Produkten mit unbefriedigender  
Dispergierwirkung (Dispersionsstabilität) enthalten, so dass grö-  
40 ßere Additivmengen zur Erreichung einer ausreichenden Dispergier-  
wirkung mit den oben beschriebenen Nachteilen erforderlich sind.

Die aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannten Ver-  
fahren liefern zwar Polyisobutene mit einem hohen Anteil an reakti-  
45 ven Endgruppen. Die dabei erhaltenen Produkte weisen jedoch  
noch vergleichsweise hohe Anteile an höhermolekularen Produkten  
auf. Die Molmassenverteilung dieser Polyisobutene ist daher durch

## 3

Polydispersitätswerte (=Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht zu zahlenmittlerem Molekulargewicht)  $M_w/M_n$  oberhalb 1,6 charakterisiert.

- 5 Polyisobuten-Derivate mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung der Polyisobuten-Reste können prinzipiell durch sogenannte "lebende" kationische Polymerisation von Isobuten hergestellt werden, siehe z.B. Kennedy und Ivan "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 sowie US 5,169,914. Unter
- 10 einer lebenden kationischen Polymerisation versteht man die Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Initiatorsystems, das eine zur Bildung von Carbokationen geeignete Verbindung, z.B. ein Benzylhalogenid oder ein tert.-Alkylhalogenid oder einen entsprechenden Benzyl- oder Alkylether oder -ester als Initiator und
- 15 eine Lewis-Säure als Coinitiator umfasst. Die so erhaltenen Polyisobuten-Derivate weisen in der Regel ein Halogenatom als Endgruppe auf und sind daher für die Herstellung von Polyisobutenderivaten nicht geeignet.
- 20 Die Anmelderin hat nunmehr gefunden, dass Polyisobutene mit einem hohen Gehalt an olefinischen Endgruppen von mehr als 80 Mol-% einer geringen Polydispersität durch "lebende" kationische Polymerisation hergestellt werden können, wenn man Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems polymerisiert, das wenigstens ein Me-
- 25 tallchlorid oder Halbmetallchlorid als Lewis-Säure und wenigstens eine Verbindung II mit wenigstens einer funktionellen Gruppe FG umfasst, die unter Polymerisationsbedingungen ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet, wobei FG ausgewählt ist unter Halogen, Acyloxy und Alkoxy, die an ein sekundäres oder
- 30 tertiäres aliphatisches C-Atom, an ein allylisches oder an ein benzylisches C-Atom gebunden sind, in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewis-säure zu Verbindung II im Bereich von 1:1 bis 1:100 polymerisiert. Dieses Verfahren ist auch Gegenstand der älteren deutschen
- 35 Patentanmeldungen P 10061727.1 und P 10061751.8.

Der hohe Gehalt an olefinischen Endgruppen der so hergestellten Polyisobutene und ihre höhere molekulare Einheitlichkeit, charakterisiert durch eine Verteilungskurve mit einer Polydispersität

40 von  $M_w/M_n$  unterhalb 1,4, ermöglicht die Herstellung der erfindungsgemässen Derivate des Polyisobutens.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Polyisobutenyl-Derivate der Bernsteinsäure, die erhältlich sind durch:

- i) Umsetzung eines Polyisobutens mit einem Gehalt reaktiver Endgruppen von wenigstens 80 %, dessen Molekulargewichtsverteilung durch ein Maximum  $M_p$  der Verteilungskurve im Bereich von 500 bis 20000 Dalton und ein Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht zu zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 charakterisiert ist, mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid;
- ii) Umsetzung des in i) erhaltenen Polyisobuten-Bernsteinsäure-Derivats mit wenigstens einer Verbindung I die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und/oder eine OH-Gruppe aufweist, unter Bildung einer Amid-, Imid- oder Ester-Bindung.
- Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyisobuten-Bernsteinsäure-Derivate, das die Herstellung eines Polyisobutens mit einer Polydispersität  $M_w/M_n < 1,4$  in der oben beschriebenen Weise, gefolgt von den Schritten i) und ii), umfasst.
- Unter Polyisobutenylresten versteht man solche organischen Kohlenwasserstoffreste, die zu einem überwiegenden Anteil, vorzugsweise zu 80 Mol-% und insbesondere zu 90 Mol-% aus Wiederholungseinheiten der Formel  $[-CH_2-C(CH_3)_2]-$  aufgebaut sind.
- Bevorzugt sind solche Polyisobutene mit einer Polydispersität  $M_w/M_n$  bis 1,3 und insbesondere bis 1,2. Im Hinblick auf die Verwendung als Dispergatoren sind solche Polyisobuten-Derivate bevorzugt, deren Molekulargewichtsverteilung ein Maximum  $M_p$  im Bereich von 1000 bis 15000 und insbesondere im Bereich von 1500 bis 5000 aufweist. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  liegt in vergleichbaren Bereichen.
- Als Verbindungen I kommen grundsätzlich alle Alkohole, Amine und Aminoalkohole in Betracht, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Im Hinblick auf die Dispergieraktivität der erfindungsgemässen Polyisobuten-Bernsteinsäurederivate werden als Verbindungen I Alkohole, Amine und Aminoalkohole bevorzugt, die ausschließlich gesättigte aliphatische oder gesättigte cycloaliphatische Struktureinheiten aufweisen. Bevorzugt sind Aminoalkohole und Amine, die wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die Verbindungen I neben der zur Umsetzung mit dem Reaktionsprodukt von PIB mit MSA erforderlichen wenigstens einen funktionellen Gruppe wenigstens eine weitere, polare, nichtionische funktionelle Gruppe, z.B. eine weitere Aminogruppe oder OH-Gruppe und/oder Ether- und/oder Imi-



## 5

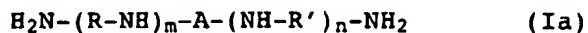
nogruppen auf. Das Molekulargewicht der Verbindungen I liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 2000 Dalton.

Besonders bevorzugte Verbindungen I weisen wenigstens zwei und insbesondere genau zwei primäre Aminogruppen und gegebenenfalls weitere polare Gruppen, ausgewählt unter sekundären Aminogruppen, Iminogruppen, OH-Funktionen oder Ethergruppen auf.

Beispiele für bevorzugte Amine und Aminoalkohole sind: Alkylen-  
10 diamine wie Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine, die Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl-derivate dieser Amine, wie z.B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin, weiterhin Alkanolamine wie Ethanolamin und 3-Aminopropanol. Ebenfalls geeignet sind Monoalkylamine und Alkylen-  
15 diamine, in denen die Alkyl- oder Alkylenreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen oder weitere Aminogruppen aufweisen können wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Weitere Beispiele  
20 sind N-Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylpiperazine wie 4-(2-Aminoethyl)piperazin. Geeignet sind auch ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate dieser Amine und Aminoalkohole.

Geeignete Alkohole sind insbesondere Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylgruppen, z.B. Glykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie ethoxylierte und/oder propoxylierte Derivate dieser Di- und Polyole. Besonders bevorzugte Verbindungen I sind die Amine der allgemeinen Formel Ia

30



worin

A für C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, das durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder für  
35 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylen steht;

R, R' unabhängig voneinander für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen stehen und

40 n, m unabhängig voneinander für 0 bis 5 stehen.

C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen steht für eine zweiwertige lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die beiden freien Valenzen sich vorzugsweise an verschiedenen C-Atomen befinden. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-  
45 Alkylen steht entsprechend z.B. für 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen. C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen steht demnach für die bei C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen genannten Gruppen sowie z.B. für Butan-1,2-diyl, -2,3-diyl,

-1,3-diyl oder -1,4-diyl, Pentan-1,2-diyl, -2,3-diyl, -1,3-diyl, -1,4-diyl, -2,4-diyl oder -1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2,2,4-Trime-thylpentan-1,4-diyl, Octan-1,8-diyl etc. In den Alkylengruppen können auch ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome  
5 ersetzt sein, die weder zueinander noch zu den Verknüpfungsstel-  
len benachbart sind. Derartige Alkylengruppen weisen in der Regel  
5 bis 20 C-Atome auf. Beispiele hierfür sind: 3-Oxapentan-1,5-  
diyl, 3-Oxahexan-1,6-diyl, 4-Oxaheptan-1,7-diyl, 3,6-Dioxaoc-  
tan-1,8-diyl, 3,7-Dioxanonan-1,9-diyl, 4,7-Dioxadecan-1,10-diyl,  
10 4,8-Dioxaundecan-1,11-diyl, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diyl, 4,11-Dio-  
xatetradecan-1,14-diyl.

C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylen steht für einen zweiwertigen mono- oder bicy-  
cloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 20 C-Atomen. Bei-  
15 spiele hierfür sind Cyclopentan-1,2- und -1,3-diyl, Cyclohe-  
xan-1,2-diyl, -1,3-diyl und 1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl,  
-1,3-diyl und 1,4-diyl, Norbornan-2,3-diyl, 2,2-Bis(cyclohe-  
xyl-4'-yl)propan.

20 Unter den Aminen Ia sind solche Verbindungen bevorzugt, worin A  
für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht. R und R' bedeuten vorzugsweise 1,2-Ethy-  
len oder 1,3-Propylen. Die Summe m+n hat vorzugsweise den Wert 1  
bis 10 und insbesondere 2 bis 6. Beispiele für derartige Amine  
sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin,  
25 N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, 1,5-Bis(3-aminopropyla-  
mino)-3-iminopentan und 1,8-Bis(3-aminopropylamino)-3,6-bisimino-  
octan.

Die Herstellung des Polyisobutens mit einem Gehalt an reaktiven  
30 Endgruppen von wenigstens 80 % und einer Molekulargewichtsvertei-  
lung, die durch ein Maximum M<sub>p</sub> im Bereich von 500 bis 20.000 Dal-  
ton und einem Verhältnis M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> < 1,4 gekennzeichnet ist, erfolgt  
erfindungsgemäß durch ein Verfahren einer lebenden kationischen  
Polymerisation, wie es z.B. in den älteren deutschen Patentanmel-  
35 dungen P 10061727.1 und P 10061751.8 beschrieben ist, auf die  
hiermit Bezug genommen wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation des Isobu-  
tens durch das Initiatorsystem, umfassend eine Lewissäure und we-  
40 nigstens eine Verbindung II ausgelöst. Man nimmt an, dass die Le-  
wis-Säure mit der Verbindung II ein Carbokation oder zumindest  
einen ionogenen Komplex bildet bzw. eine Polarisierung der Bin-  
dung zwischen der funktionellen Gruppe FG und dem mit ihr verbun-  
denen C-Atom bewirkt, so daß eine Wechselwirkung mit der olefi-  
45 nisch ungesättigten Doppelbindung des Isobutens stattfindet, die  
eine positive (Partial)Ladung auf dem tertiären Kohlenstoffatom  
des Isobutens erzeugt. Diese wiederum wechselwirkt mit einem wei-

teren Isobutenmolekül unter Fortsetzung der Polymerisationsreaktion.

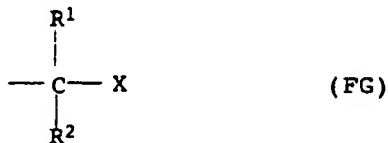
Die Begriffe "Carbokation" und "kationogener Komplex" sind nicht 5 streng voneinander getrennt, sondern umfassen alle Zwischenstufen von solvens-getrennten Ionen, solvens-getrennten Ionenpaaren, Kontaktionenpaaren und stark polarisierten Komplexen mit positiver Partialladung an einem C-Atom der Verbindung II.

10 Im Folgenden wird die Verbindung II auch als Initiator und die Lewis-Säure als Coinitiator bezeichnet.

Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise die (Halb)metallchloride  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  in Betracht. Bevorzugte (Halb)me- 15 tallchloride sind  $\text{BCl}_3$  und insbesondere  $\text{TiCl}_4$ .

Bevorzugt sind solche Verbindungen II, worin die funktionelle Gruppe FG die allgemeine Formel

20



25 aufweist, worin

X ausgewählt ist unter Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Acyloxy,

$\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet und

30

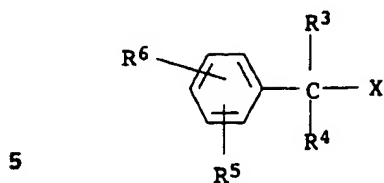
$\text{R}^2$  für Methyl steht, oder mit  $\text{R}^1$  oder dem Molekülteil an den die funktionelle Gruppe FG gebunden ist, einen  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkylring bildet,  $\text{R}^2$  auch Wasserstoff bedeuten kann, wenn die funktionelle Gruppe FG an ein aromatisches oder olefinisch 35 ungesättigtes C-Atom gebunden ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II weisen vorzugsweise eine, zwei, drei oder vier, insbesondere eine oder zwei, und besonders bevorzugt eine funktionelle Gruppe FG auf. Bevorzugt 40 steht X in Formel (FG) für ein Halogenatom, insbesondere für Chlor.

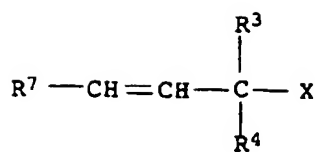
Bevorzugte Verbindungen II gehorchen beispielsweise den allgemeinen Formeln II-A bis II-D:

45

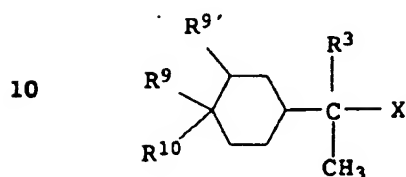
8



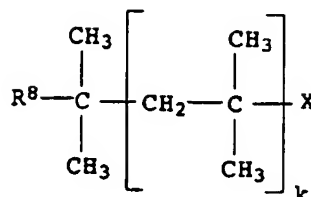
(II-A)



(II-B)



(II-C)



(II-D)

15

worin X die zuvor genannte Bedeutung hat,

k für 0 bis 10 steht,

20  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

25  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder eine Gruppe  $CR^3R^4X$ , stehen, worin  $R^3$ ,  $R^4$  und X die zuvor genannten Bedeutungen haben und

$R^8$  für Wasserstoff, Methyl oder ein Gruppe X steht und

$R^9$  und  $R^{9'}$  Wasserstoff oder eine Gruppe X bedeuten.

30

In den Formeln II-A bis II-D stehen  $R^3$  und  $R^4$  vorzugsweise beide für Methyl. In der Formel II-A steht  $R^6$  beispielsweise für eine Gruppe  $CR^3R^4X$ , die in para-Position zur  $CR^3R^4X$ -Gruppe angeordnet ist, wenn  $R^5$  Wasserstoff bedeutet. Sie kann sich auch in der meta-  
35 Position befinden, wenn die Gruppe  $R^5$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder eine Gruppe  $CR^3R^4X$  steht. Bevorzugte Verbindungen II-A sind z.B. 2-Chlor-2-phenylpropan sowie 1,3- und 1,4-bis-(2-Chlorpropyl-2)benzol.

40 In Formel II-B steht  $R^7$  vorzugsweise für eine Gruppe  $CR^3R^4X$  oder für Wasserstoff. Beispiele für Verbindungen der Formel II-B sind Allylchlorid, Methallylchlorid, 2-Chlor-2-methylbuten-2 sowie 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexen-3.

45 In den Verbindungen II-C steht  $R^3$  vorzugsweise für Methyl.  $R^2$  steht vorzugsweise ebenfalls für Methyl.  $R^9$  steht vorzugsweise für eine Gruppe X, und insbesondere für Halogen, insbesondere, wenn

R<sup>10</sup> für Methyl steht. Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel II-C sind 1,8-Dichlor-4-p-menthan (Limonendihydrochlorid), 1,8-Dibrom-4-p-menthan (Limonendihydrobromid), 1-(1-Chlor-ethyl-3-chlorcyclohexan, 1-(1-Chlorethyl-4-chlorcyclohexan, 5 1-(1-Bromethyl)-3-bromcyclohexan und 1-(1-Bromethyl)-4-bromcyclohexan.

Unter den Verbindungen der Formel II-D sind solche bevorzugt, in denen R<sup>8</sup> für eine Methylgruppe steht. Unter den Verbindungen der 10 Formel II-D sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen k für 1, 2, 3 oder 4 steht. FG steht vorzugsweise für Halogen und insbesondere für Chlor. Im Hinblick auf die Verwendung der Polyisobuten-Derivate als Dispergatoren sind die Verbindungen II-D bevorzugt.

15

In der Regel wird man zur Herstellung der Polyisobutene, die für die Weiterverarbeitung zu den erfindungsgemässen PIB-Derivaten vorgesehen sind, die Verbindung II in einer Menge von wenigstens 10<sup>-3</sup> mol pro mol Isobuten, vorzugsweise im Bereich von 5 x 10<sup>-3</sup> 20 bis 0,2 mol pro mol und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol je mol Isobuten einsetzen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das erreichte Molekulargewicht des nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polyisobutens von der Menge an Verbindung II dergestalt abhängt, dass mit zunehmender Menge an Verbindung II, bezogen auf Isobuten, das Molekulargewicht des Polyisobutens abnimmt. 25

Die Lewis-Säure wird zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemässen Verfahren naturgemäß in einer Menge eingesetzt, die 30 zur Bildung des Initiatorkomplexes ausreicht. Dies ist in der Regel bereits bei geringen Konzentrationen der Lewis-Säure im Reaktionsmedium, in der Regel wenigstens 0,01 mol/l, gewährleistet. In der Regel wird daher die Lewis-Säure im Reaktionsmedium eine Konzentration von 3 mol/l, vorzugsweise 2 mol/l und besonders bevorzugt 1 mol/l nicht überschreiten. Insbesondere liegt die Konzentration im Bereich von 0,1 bis 2 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1 mol/l. 35

Das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Verbindung II wird vorzugsweise einen Wert von 1:1 nicht überschreiten und liegt insbesondere im Bereich von 1:1,2 bis 1:10. 40

Vorzugsweise umfasst das Initiatorsystem zusätzlich zu den Verbindungen II wenigstens eine weitere aprotisch polare Verbindung 45 III, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder ionogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung II geeignet ist. Hierbei han-

## 10

delt es sich um sogenannte Lewis-Basen (Elektronendonatoren), die wenigstens ein freies Elektronenpaar an wenigstens einem Heteroatom aufweisen, das beispielsweise ausgewählt ist unter Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen.

5

Beispiele für derartige Donorverbindungen III sind Pyridine wie Pyridin und substituierte Pyridine, insbesondere sterisch gehinderte Pyridine, weiterhin N,N-Dialkylamide von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylacetamid wie N-Methylpyrrolidon, Dialkylether wie Diethylether und Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylamine wie Triethylamin, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkylnitrile wie Acetonitril und Propionitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbare, aprotische siliziumorganische Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Dieser Rest weist in der Regel 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Reste sind Alkyloxy, Cycloalkyloxy, Aryloxy, Arylalkyloxy und Acyloxy (= Alkylcarbonyloxy).

Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Donor wenigstens eine siliziumorganische Verbindung ein.

Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinringes sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen aufweisen, z.B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin.

Der Donor III und insbesondere die siliziumorganische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Donormolekülen III zu den Metallatomen bzw. den Halbmetallatomen in der Lewis-Säure im Bereich von 1:1000 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 1:500 bis 1:1,5, und besonders bevorzugt im Bereich von 1:200 bis 1:2, liegt.

Die als Donor III geeigneten siliziumorganischen Verbindungen können ein oder mehrere, z.B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen, die

## 11

einen, zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste je Siliziumatom aufweisen.

Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind solche, die die allgemeine Formel IIIa aufweisen:



worin n für 1, 2 oder 3 steht,

10

$R^a$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

15

$R^b$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeuten oder für  $n = 1$  oder 2 zwei verschiedene Reste  $R^b$  auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkyl-Einheit bilden können.

20

In Formel IIIa steht die Variable n vorzugsweise für 1 oder 2. Die Variable  $R^a$  bedeutet vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_8$ -Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe. Die Variable  $R^2$  steht vorzugsweise für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe.

25

Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan und Triethoxybenzylsilan.

30

Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber als auch isobutenhaltige  $C_4$ -Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise  $C_4$ -Raffinate,  $C_4$ -Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung,  $C_4$ -Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete  $C_4$ -Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 5000 ppm, vorzugsweise weniger als 2000 ppm Butadien. Bei Einsatz von  $C_4$ -Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

45

Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen in Betracht, die von den Verbindungen II und III sowie von Isobuten, verschieden sind, die keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen, gegebenenfalls als Mischung untereinander flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Alkane mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, n-Pentan und seine Isomeren, n-Hexan und seine Isomeren sowie n-Heptan und seine Isomeren, cyclische Alkane mit 5 bis 8 C-Atomen wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. halogenierte Alkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Halogenatomen, ausgewählt unter Fluor oder insbesondere Chlor wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylchlorid, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan sowie Chloroform und Halogenaromaten wie Chlorbenzol.

Geeignet sind nicht nur die Lösungsmittel als solche sondern auch Mischungen dieser Lösungsmittel. Mischungen sind insbesondere dann bevorzugt, wenn das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur aufweist.

Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff und wenigstens ein Halogenalkan umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens ein acyclisches Alkan mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 4:1 bis 1:4. Selbstverständlich umfassen die Chloralkane in diesen Mischungen keine Verbindungen, worin Chloratome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind ternäre Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, wenigstens ein acyclisches Alkan mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, um-



fassen. Das Volumenverhältnis der drei vorgenannten Komponenten wird dann so gewählt, dass das Verhältnis von Alkan zu Aromat im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt und das Volumenverhältnis von Alkan + Aromat zu Halogenalkan im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt.

- 5 Führt man die Polymerisation unter Siedekühlung durch, dann enthalten die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische noch bis zu 50 Vol.-%, z.B. 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% einer leicht verdampfenden Lösungsmittel-Komponente, z.B. Ethylen.

10

Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wasserge-

- 15 halt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm, und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Beispielsweise kann man die als Lösungsmittel bevorzugt ein-
- 20 gesetzten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer zur Entfernung von Wasserspuren aus dem Lösungsmittel ausreichenden
- 25 Menge versetzen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit den  $\alpha$ -Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten, verfahren.

30

Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vorgetrockneten Oxiden wie Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise

35 kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise die als Lösungsmittel verwendeten Alkylhalogenide, sowie die Verbindungen II und III.

- 40 In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (25°C) und vorzugsweise unterhalb von 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Dabei sind in der Regel umso höhere
- 45 Reaktionstemperaturen möglich, je größer die Reinheit der eingesetzten Edukte ist. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter

Bedeutung und richtet sich in bekannter Weise nach den verwendeten Apparaturen und sonstigen Reaktionsbedingungen.

Die Polymerisation des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzmaterials erfolgt spontan beim Vermischen des erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Initiatorsystems mit dem Isobuten bzw. dem isobutenhaltigen Einsatzmaterial in dem inerten organischen Lösungsmittel bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Hierbei kann man so vorgehen, dass man Isobuten in dem inerten Lösungsmittel vorlegt, auf Reaktionstemperatur kühlt und anschließend das Initiatorsystem zugibt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Initiatorsystem in dem Lösungsmittel vorlegt, und anschließend das Isobuten bzw. den isobutenhaltigen Einsatzstoff zugibt, entweder auf einmal oder nach Maßgabe des Verbrauchs. Außerdem kann man einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes in dem Lösungsmittel vorlegen und dann das Initiatorsystem zugeben. Die Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff werden dann im Verlaufe der Reaktion, beispielsweise nach Maßgabe ihres Verbrauchs, zugeführt. Bei der Zugabe des Initiatorsystems wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Komponenten des Initiatorsystems getrennt zugibt. Bei der hier beschriebenen diskontinuierlichen Fahrweise wird man in der Regel so vorgehen, dass man zuerst die Initiatorverbindung II und gegebenenfalls die Verbindung III und anschließend die Lewis-Säure (Cointiator) zugibt. Der Zeitpunkt der Initiierung ist der Zeitpunkt, an dem beide Komponenten des Initiatorsystems im Reaktionsgefäß enthalten sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man zunächst das Lösungsmittel, dann die Verbindung II und gegebenenfalls den Donor III und dann einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes vorlegt, die Polymerisation durch Zugabe der Lewis-Säure startet, und anschließend gegebenenfalls noch vorhandene Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff der Polymerisation zuführt. Es ist aber auch möglich, zunächst das Lösungsmittel, dann die Lewis-Säure und einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens oder des isobutenhaltigen Einsatzstoffs vorzulegen und dann die Polymerisation durch Zugabe der Verbindung II und gegebenenfalls der Verbindung III zu starten. Bevorzugt erfolgt die Zugabe des Cointiators in ein Reaktionsgefäß, das bereits Isobuten und ggf. Comonomere enthält, wobei im Verlauf der Polymerisationsreaktion dann weitere Mengen Isobuten und gegebenenfalls Lewis-Säure unter Polymerisationsbedingungen zugegeben werden können (im Allgemeinen auch als inkrementelle Monomierzugabe bezeichnet).

## 15

Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Vorgehensweise kann man die Polymerisation auch als kontinuierliches Verfahren ausgestalten. Hierbei führt man die Einsatzstoffe, d.h. die zu polymerisierenden Monomere, das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen. Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel  
5  
10  
15  
zugeführt werden. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. die isobutenhaltigen Einsatzstoffe können als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom zugeführt werden. Beispielsweise kann die Zugabe der im Lösungsmittel verdünnten Komponenten des Initiatorsystems über Mehrstoffdüsen erfolgen, um eine gute Durchmischung der Komponenten zu erreichen.

Die Abführung der Reaktionswärme bei der diskontinuierlichen wie auch bei der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch intern eingebaute Wärmetauscher und/oder durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit anderen Kohlenwasserstoffen und/oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bewährt, da  
20  
25  
Ethen nicht nur preiswert ist, sondern auch einen Siedepunkt im gewünschten Polymerisationstemperaturbereich aufweist.

Als Reaktionsgefäße für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen grundsätzlich alle Reaktoren in Betracht, wie  
30  
sie üblicherweise bei einer kationischen Polymerisation von Isobuten, z.B. einer kationischen Polymerisation von Isobuten mit Bortrifluorid-Sauerstoff-Komplexen, eingesetzt werden. Insoweit wird hier auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung kommen die hierfür üblichen  
35  
Rührkessel in Betracht, die vorzugsweise mit einer Siedekühlung, geeigneten Mischern, Zuläufen, Wärmetauscherelementen und Inertisierungsvorrichtungen ausgerüstet sind. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann in den hierfür üblichen Reaktionskesseln, Reaktionskaskaden, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, insbesondere  
40  
kreisförmig oder wendelförmig geführten Rohr- und Rohrbündelreaktoren, durchgeführt werden, die vorzugsweise in der oben für Reaktionskessel beschriebenen Weise ausgerüstet sind.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Herstellung der Polyisobutene sind insbesondere Rohrreaktoren. Hierunter sind solche  
45  
bevorzugt, in denen eine möglichst geringe Rückvermischung stattfindet, da hier besonders enge Molekulargewichtsverteilungen er-

halten werden. Ideal ist hier die Verwendung eines Wendelstromreaktors, auch als Wendelrohrreaktor bezeichnet, bei dem durch entsprechende Wendelung unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten im Kernbereich und im Wandbereich des Rohres (Strömungsprofil) vermieden werden. Durch Einbauten statischer Mischer oder ähnlicher Einbauten läßt sich auch bei laminarer Strömung eine gute Durchmischung und insbesondere eine gute Wärmeableitung erzielen.

- 10 Zur Gewinnung der Polyisobutene aus dem Reaktionsgemisch wird dieses im Anschluß an die Polymerisation in der für kationische Polymerisationsreaktionen üblichen Weise deaktiviert, vorzugsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, 15 Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser. Vorzugsweise werden die zur Deaktivierung verwendeten Substanzen in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einem der obengenannten Lösungsmittel, eingesetzt, um eine unerwünschte Viskositätssteigerung zu vermeiden.
- 20 Im Übrigen sei auch hier auf den eingangs zitierten Stand der Technik zur Polymerisation von Bortrifluorid mit Isobuten verwiesen, dessen Maßnahmen zur Aufarbeitung in analoger Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden können.
- 25 Vorzugsweise wird das zur Deaktivierung verwendete Mittel oder dessen Mischung mit einem inerten Lösungsmittel vor der Deaktivierung auf Polymerisationstemperatur abgekühlt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Hiernach wird man in der Regel auf Temperaturen oberhalb 0°C erwärmen und die Reaktionsmischung mit 30 Wasser oder Methanol oder einer Mischung davon waschen. Nach Abtrennung wässriger Bestandteile wird die Mischung gegebenenfalls getrocknet.

- Anschließend werden in der Regel die Lösungsmittel in geeigneten 35 Aggregaten, beispielsweise in Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Flash-Verdampfung (Entspannung der Reaktionslösung hinter einem Rohrbündel-Wärmetauscher in Rohrleitungen oder durch eine Loch/Düsenplatte) entfernt. In der Regel wird man zur Entfernung des Lösungsmittels Unterdruck, z.B. im 40 Bereich von 0,1 bis 800 mbar, bevorzugt 1 bis 100 mbar, anlegen. Die Sumpftemperatur beträgt vorzugsweise 50°C bis 250°C und insbesondere 150°C bis 230°C. Die Anwendung erhöhter Temperaturen, z.B. oberhalb 150°C, insbesondere 170°C oder höher, führt zu einer weiteren Verringerung von Restchlorgehalten und somit zu einem 45 höhten Anteil an terminalen Doppelbindungen im Reaktionsprodukt.

Die so hergestellten Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen der allgemeinen Formel (A) und/oder (B) auf. Der Endgruppengehalt liegt in der Regel bei wenigstens 80 mol-%, insbesondere wenigstens 90 mol-%, und besonders bevorzugt wenigstens 95 mol-%, bezogen auf die Polymerketten. Die auf diese Weise hergestellten Polyisobutene weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die durch eine Polydispersität  $D = M_w/M_n$  unterhalb 1,4, vorzugsweise unterhalb 1,3, und insbesondere unterhalb 1,2, z.B. im Bereich von 1,05 bis 1,2 charakterisiert ist.

Vorteilhafterweise zeichnen sich die auf diese Weise erhaltenen Polyisobutene neben der geringen Polydispersität auch dadurch aus, dass das Maximum der Molekulargewichtsverteilung  $M_p$  weniger als 10 % über dem Wert des zahlenmittleren Molekulargewichts liegt. In vielen Fällen liegt das Peakmaximum  $M_p$  sogar weniger als 8 % oder sogar weniger als 6 % oberhalb dem Wert des zahlenmittleren Molekulargewichts.

Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und  $CS_2$  als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen ( $L=300$  mm,  $d=7,8$  mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50000 bis  $4 \times 10^6$ ) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differentialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1000000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz, eingesetzt. Die Auswertung der Elutionsdiagramme hinsichtlich der Polydispersität  $M_w/M_n$  erfolgte dergestalt, dass für handelsübliches Polyisobuten der Molmasse 1000 (Glissopal@1000 der BASF-Aktiengesellschaft) der Referenzwert 1,7 erhalten wird.

Die so erhaltenen Polyisobutene können dann in an sich bekannter Weise sukzessiv mit Maleinsäureanhydrid und anschliessend mit dem Alkohol, Amin oder Aminoalkohol oder einer Mischung davon umgesetzt werden. Verfahren hierzu sind z.B. aus DE-A 27 02 604, US 4,152,499, US 5,137,980 sowie der DE-A 43 19 672 bekannt, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Hierzu wird in einem ersten Schritt das Polyisobuten in an sich bekannter Weise thermisch mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten werden hierzu in der Regel in einem Molverhältnis im Bereich von 0,7:1 bis 4,0:1, vorzugsweise 0,8:1 bis 2,5:1 und insbesondere 0,9:1 bis 1:1,5 miteinander um-

gesetzt. Überschüssiges unumgesetztes Maleinsäureanhydrid kann gegebenenfalls nach beendeter Reaktion extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Die Umsetzung wird in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 270°C und insbesondere 150 bis 250°C durchgeführt. Die Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen 50 Minuten und 20 Stunden und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6 Stunden.

Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Allerdings kann der Umsetzungsgrad in Gegenwart von Luft oder wenigen ppm Halogen wie Brom höher liegen als unter Inertbedingungen. Vorzugsweise wird die Reaktion daher mit entsprechend gereinigten Edukten und in einer Inertgasatmosphäre, z.B. unter getrocknetem Stickstoff, durchgeführt, da man aufgrund der geringeren Bildung von Nebenprodukten auf einen anschließenden Filtrationsschritt verzichten kann.

Gewünschtenfalls kann die Umsetzung in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt werden, beispielsweise um eine geeignete Viskosität des Reaktionsgemisches einzustellen oder um Kristallisation von Maleinsäureanhydrid an kälteren Stellen des Reaktors zu vermeiden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische davon, beispielsweise die vorstehend genannten, insbesondere Paraffine und Öle mit einem Siedepunkt oberhalb der Reaktionstemperatur sowie aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Isopropylbenzol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel.

Das im ersten Schritt mit Maleinsäureanhydrid funktionalisierte Polyisobuten PIB-MSA wird anschließend mit der Verbindung I umgesetzt, wobei das Molverhältnis von PIB-MAS zu Verbindung I in der Regel im Bereich von 0,4:1 bis 4:1 und vorzugsweise 0,5:1 bis 3:1 liegt. Bei Verbindungen mit nur einer primären oder sekundären Aminogruppe wird man häufig wenigstens äquimolare Mengen an Amin einsetzen.

Bei Verwendung von den bevorzugten primären Aminen können sich durch Reaktion mit der Maleinsäureanhydrid-Gruppe des funktionalisierten Polyisobutens auch Amid- und/oder Imid-Strukturen bilden, wobei die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt werden, dass sich Imid-Strukturen bilden, da die dabei erhaltenen

Produkte aufgrund ihrer besseren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Amine mit wenigstens zwei, vorzugsweise primären Aminogruppen sind zur Ausbildung von erfindungsgemäss besonders bevorzugten Bisamiden bzw. Bisimiden in der Lage. Vorzugsweise wird man zur Herstellung der Bisimide das Amin in etwa der gewünschten Stöchiometrie einsetzen. Bevorzugt setzt man die diese Diamine in einer Menge weniger als 1 Mol, insbesondere in einer Menge von 0,3 bis 0,95 Mol und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,4 bis 0,9 Mol je Mol PIB-MSA ein.

Die Umsetzung des mit Maleinsäureanhydrid funktionalisierten Polyisobutens mit der Verbindung I wird je nach Reaktivität der verwendeten Verbindung I in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C, vorzugsweise 50 bis 200°C und insbesondere 70 bis 170°C, gegebenenfalls unter Verwendung eines Amidierungskatalysators durchgeführt. Überschüssige unumgesetzte Verbindung I kann gegebenenfalls nach beendeter Reaktion extraktiv oder destillativ, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur und/oder unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Vorzugsweise führt man die Reaktion bis zu einem Umsatz der Komponenten von wenigstens 90 % und insbesondere 95 % durch (bezogen auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente), wobei der Reaktionsfortschritt anhand der Wasserbildung mittels üblicher analytischer Methoden verfolgt werden kann, z.B. über die Säurezahl. Die Bildung von Verbindungen mit Imidstruktur aus solchen mit Amidstruktur läßt sich mittels IR-Spektrometrie verfolgen.

Die erfindungsgemässen Derivate des Polyisobutens zeichnen sich durch ein verbessertes Viskositätsverhalten bei zumindest vergleichbarer Dispergierwirkung wie kommerzielle Produkte mit vergleichbarem zahlenmittleren Molekulargewicht aus. Sie können daher in höheren Konzentrationen eingesetzt werden als kommerzielle Dispergatoren, ohne dass Nachteile im Viskositätsverhalten des Schmierstoffs zu befürchten sind, was insbesondere im Hinblick auf verlängerte Ölwechselintervalle von Interesse ist.

Überraschenderweise führen auch Mischungen der erfindungsgemässen Polyisobutenylderivate, die einen Bestandteil mit einem niedrigeren Molekulargewicht und einen weiteren Bestandteil mit einem höheren Molekulargewicht enthalten, zu besseren anwendungstechnischen Eigenschaften als ein aus einem handelsüblichen Polyisobuten gewonnenes Derivat, dessen gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  dem Mittelwert der gewichtsmittleren Molekulargewichte dieser Mischung entspricht. Dementsprechend sind auch Mischungen der er-

## 20

findungsgemäßen Polyisobutenyl-Derivate Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Massenverhältnis von nieder- und höhermolekularem Bestandteil kann dabei im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegen. Die Mischung kann bereits auf der Stufe des Polyisobutens erfolgen. Bevorzugt vermischt man jedoch das nieder- und das höhermolekulare Polyisobutenyl-Derivat, da dann noch bessere anwendungstechnische Eigenschaften erhalten werden.

Aus diesem Grund betrifft ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Polyisobuten-Derivate als Additive in flüssigen Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere in Schmierölen für Verbrennungsmotoren wie Otto-, Wankel-, Zweitakt und Dieselmotoren und speziell in Leichtlaufmotorenölen. Unter Leichtlaufmotorenölen versteht man Öle für Verbrennungsmotoren, deren dynamische Viskosität bei -35°C unterhalb 60000 mPa·s liegt (ASTM/D 4684) und deren dynamische Viskosität bei -25°C unterhalb 3500 mPa·s liegt (nach DIN 51377).

Die erfindungsgemässen Polyisobuten-Derivate werden den Schmierstoffen in der Regel in Form einer 50 bis 60 %igen Mineralöl-Lösung, üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% Lösung (bezogen auf eine 50 gew.-%ige Lösung), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung zugesetzt. Schmierstoffzusammensetzungen, die diese Mengen an erfindungsgemässen Polyisobuten-Derivaten enthalten, sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Als Schmierstoffe kommen grundsätzlich alle flüssigen Schmierstoffe (siehe oben), vorzugsweise Öle für Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen, also Öle für Otto-, Wankel-, Zweitakt- und Dieselmotoren, in Betracht, insbesondere Leichtlaufmotorenöle und speziell der Viskositätsklassen 5 W bis 20 W nach DIN 51511.

Die flüssigen Schmierstoffe können in üblicher Weise additiviert sein, d.h. sie enthalten neben den für den Verwendungszweck typischen Grundölkomponenten, z.B. mineralische oder synthetische Kohlwasserstoffe, Polyether oder Ester und Mischungen, noch übliche von Dispergatoren verschiedene Additive wie Detergensadditive, Antioxidantien, Viskositätsindex-Verbesserer, Pour-Point-Verbesserer, Reibungsverminderer, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, etc. in den hierfür üblichen Mengen. Eine Übersicht über geeignete Additive findet man in D. Klamann, "Lubricants and Related Products - Additives" in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, WILEY-VCH 1999.



Selbstverständlich können die erfindungsgemässen Additive auch zusammen mit anderen Additiven mit Dispergierwirkung eingesetzt werden, wobei der Anteil der erfindungsgemässen Polyisobuten-Derivate an der Gesamtmenge an dispergieraktiven Additiven in der Regel wenigstens 30 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

Überraschenderweise hat sich in Zusammenhang mit den erfindungsgemässen Dispergatoren gezeigt, dass Polyisobutene mit einer Molekulargewichtsverteilung, die durch ein Maximum  $M_p$  im Bereich von 20000 bis 120000 und eine Polydispersität  $M_w/M_n < 1,4$  charakterisiert sind, in hervorragender Weise das Viskositätsverhalten von flüssigen Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere von synthetischen und/oder mineralischen Kohlenwasserstoffen, wie sie bei Verbrennungsmaschinen, insbesondere KFZ-Motoren Verwendung finden, verbessern.

Insbesondere führen sie zu einer verbesserten Aufdickung bei hohen Temperaturen, einem verbesserten Viskositätsverhalten bei niedrigen Temperaturen und einer besseren Scherstabilität des Schmierstoffes im Vergleich zu bekannten Viskositätsindex-Verbesserern (VI-Verbesserern) auf Basis von Polyisobutenen oder Olefincopolymeren (OCP = Ethen/Propencopolymere).

Die Herstellung der als VI-Verbesserer geeigneten Polyisobutene kann ebenfalls auf die oben beschriebene Weise erfolgen wobei man jedoch zur Erzielung eines höheren Molekulargewichts die Verbindung II in geringeren Mengen, vorzugsweise in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  Mol pro Mol Isobuten und insbesondere in einer Menge von  $5 \times 10^{-4}$  bis  $5 \times 10^{-3}$  Mol pro Mol Isobuten einsetzt. Das Mengenverhältnis von Lewisäure zu Verbindung II wird in der Regel aufgrund der geringeren Konzentration von Verbindung II den Wert 1:1 überschreiten und kann bis 1:20 betragen. Vorzugsweise liegt es im Bereich von 1:30 bis 1:20. Das Mengenverhältnis von Donor III zu Lewis-Säure liegt vorzugsweise im Bereich von 1:100 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 1:50 bis 1:1,1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:20 bis 1:1,5. Im übrigen gilt das zur Herstellung von PIB mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000 gesagte.

40

Die so erhaltenen PIB sind durch eine Molekulargewichtsverteilung mit einem Maximum  $M_p$  im Bereich von  $> 20000$  bis 120000 und einer Polydispersität  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 charakterisiert und können als solche, oder nach einer üblichen Funktionalisierung oder Hydrierung der terminalen Doppelbindung als VI-Verbesserer in flüssigen Schmierstoffen, insbesondere in den als bevorzugt angegebenen Schmierstoffen eingesetzt werden. Sie führen zu einem mit

konventionellen Polyisobutenylderivaten der Bernsteinsäure vergleichbaren Viskositätsverhalten bei geringer Temperatur, weisen aber eine bessere Scherstabilität auf. Die aufdickende Wirkung ist mit der bekannter VI-Verbesserer auf der Basis von Polyisobutenen mit gleichem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  vergleichbar oder häufig besser, so dass geringere Mengen zur Erreichung der Spezifikation benötigt werden. Die Konzentration derartiger PIB in Schmierstoffen, insbesondere in Leichtlaufmotorenölen liegt in den hierfür üblichen Bereichen, z.B. im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

#### I. Analytik

Die Bestimmung des Molekulargewichts ( $M_n$ ,  $M_w$ ) erfolgte in der oben beschriebenen Weise mittels GPC, Massenspektrometrie und/oder mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie. Der Doppelbindungsanteil wurde mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Integration der Vinylprotonen gegen Methyl- und Methylenprotonen) oder über den Chlorgehalt ermittelt. Der Restchlorgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt.

#### II. Herstellung der Polyisobuten-Derivate

##### IIa. Herstellung der Polyisobutene (Herstellungsbeispiele 1 bis 3)

##### 1. Herstellung eines Polyisobutens mit $M_n$ von 2300

Als Reaktionsgefäß wurde ein 2 l-Vierhalskolben eingesetzt, der mit Trockeneiskühler, 1 l-Tropftrichter mit Bett aus Molekularsieb (3 Å; 500 ml; 16 h bei 150 °C/2 mbar getrocknet) und Trockeneiskühler, Thermometer, Septum, Magnetprüher und einem weiteren 1 l-Tropftrichter, der ein Bett aus Molekularsieb (3 Å; 300 ml; 16 h bei 150°C und 2 mbar getrocknet) und darüber ein Bett aus 250 ml eines sauren Ionenaustauschers (Lewatit K 2621 der Fa. Bayer AG; 16 Stunden bei 150°C und 2 mbar getrocknet) sowie einen Trockeneiskühler aufweist, ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß wurde durch zweimaliges Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff getrocknet. In den Tropftrichter mit Molekularsieb und Ionenaustauscher wurde eine auf -78°C vorgekühlte Mischung aus 600 ml getrocknetem Methylenchlorid und 200 ml getrocknetem Hexan gegeben, so dass Molekularsieb und Ionenaustauscher bedeckt waren. Das Lösungsmittelgemisch wurde nach 15 min innerhalb von 30 min

## 23

in den Reaktionskolben getropft. In den anderen Tropftrichter (mit Molekularsieb) wurden 448,9 g (8 mol, 750 ml) Isobuten derart einkondensiert, dass Isobuten auf einer weiteren Packung von 250 ml Molekularsieb 3 Å mit einer mittleren Verweilzeit von 15 min, bezogen auf das Totvolumen des Molekularsiefs getrocknet wurde. Dieses Isobuten wurde mit einer mittleren Verweilzeit auf Molekularsieb im Tropftrichters von 15 Minuten innerhalb von insgesamt 25 Minuten in den Reaktionskolben getropft. Unter Rühren wurden über das Septum 0,38 g (2 mmol) 2,6-Di-tert.-Butylpyridin und 45,1 g (0,22 mol) Tetraisobutenylchlorid zugegeben und der Reaktionskolben mit Trockeneis auf -70°C gekühlt. Dann wurden über das Septum 22,8 g (0,12 mol) Titan-tetrachlorid unter starkem Rühren zugegeben. Die nun einsetzende Polymerisation ist an der Temperaturerhöhung im Reaktionsgefäß zu erkennen. Nach 5 Minuten wurde die Reaktion durch Zusatz von 77 ml (1 mol) Isopropanol beendet, das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 200°C bis zum Enddruck von 2 mbar im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschliessend mit basischem Aluminiumoxid behandelt.

Ausbeute: 490 g klares Öl,  $M_N = 2300$  D,  $M_P = 2350$ ,  $D = 1,18$ ; Viskosität bei 100°C: 1250 mm<sup>2</sup>/s; Chlorgehalt unter 12 ppm, Gehalt olefinischer Endgruppen A: 65 Mol-%, Endgruppen B: 30 Mol-%.

2. Herstellung eines Polyisobutens mit  $M_n$  von 3900

Die Umsetzung wurde analog zu Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden 200 ml Methylenchlorid, 366,7 g (6 mol) Isobuten, 16,4 g (80 mmol) Tetraisobutenylchlorid und 7,6 g (40 mmol) Titan-tetrachlorid eingesetzt.

Ausbeute: 340 g klares Öl,  $M_N = 3900$ ,  $M_P = 4100$ ,  $M_W = 4300$ ,  $D = 1,19$ ; Viskosität bei 100°C: 3200 mm<sup>2</sup>/s; Chlorgehalt unter 1 ppm, Gehalt olefinischer Endgruppen A: 65 Mol-%, Endgruppen B: 28 Mol-%.

3. Herstellung eines Polyisobutens mit  $M_n$  von 74000

Herstellungsbeispiel 3 wurde analog zu Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden 600 ml Hexan, 200 ml Methylchlorid, 224,4 g (4 mol) Isobuten, 1,23 g (6 mmol) Tetraisobutenylchlorid und 11,4 g (60 mmol) Titan-tetrachlorid eingesetzt;

## 24

Methylchlorid wurde zusammen mit Isobuten einkondensiert und zugetropft; die Reaktionszeit betrug 20 Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$ .

- 5 Ausbeute: 220 g klares Öl,  $M_N = 74000$ ,  $M_P = 80000$ ,  $D = 1,11$ ;  
die Viskosität einer Lösung von 2 g des Polyisobutens in 10  
ml Isooctan betrug bei  $20^{\circ}\text{C}$   $1,30 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; Chlorgehalt 9 ppm (auf  
eine Nachbehandlung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde verzichtet).

## IIa. Herstellung der Polyisobuten-Bernsteinsäure-Derivate

10

## Beispiel 1:

- 400 g des aus Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Polyisobutens  
wurden mit 4 g 2-Propanol in einem 1,2 l-Rührautoklaven mit  
15 Tellerrührer bei einem Druck von 10 mbar auf  $160^{\circ}\text{C}$  erhitzt.  
Dann wurden bei geschlossenen Vakuumleitungen 25,5 g flüssi-  
ges Maleinsäureanhydrid direkt auf den Tellerrührer dosiert,  
wobei man gleichzeitig erwärmte. Bei Beendigung der Zudosie-  
rung betrug die Innentemperatur  $205^{\circ}\text{C}$ , nach weiteren 10 min  
20  $225^{\circ}\text{C}$ . Man rührte des Autoklaveninhalt weitere 4 Stunden bei  
 $225^{\circ}\text{C}$ , wobei der Druck im Reaktor zunächst auf 1 bar Über-  
druck abfiel, dann auf 2 bar anstieg. Dann wurde die Heizung  
des Autoklaven abgestellt und vorsichtig entspannt. Anschlie-  
ßend legte man bei  $200^{\circ}\text{C}$  langsam Vakuum an, sodass abgasendes  
25 Maleinsäureanhydrid nicht zum Schaumaustritt führte. Auf  
diese Weise entfernte man bis zu einem Endvakuum von 1 mbar  
bei  $200^{\circ}\text{C}$  nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid. Der Wirksub-  
stanzgehalt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie  
bestimmt und betrug 81 %. Die Verseifungszahl betrug  
30 46 mg KOH/g Substanz. 400 g des so erhaltenen Produkts (0,164  
Mol) Polyisobutensuccinanhydrid (PIBSA) wurden mit 15,53 g  
Tetraethylenpentamin (0,082 Mol TEPA) bei einer Temperatur  
von  $180^{\circ}\text{C}$  4 Stunden in einem Rotationsverdampfer umgesetzt.  
Danach wurde 15 min ein Druck von 1 mbar eingestellt. An-  
35 schließend fügte man hierzu soviel eines niederviskosen Mine-  
ralöls (SN 100), dass die Konzentration an Wirkprodukt 60  
Gew.-% betrug.

## Beispiel 2:

40

Das aus Herstellungsbeispiel 2 erhaltene Polyisobuten wurde  
analog Beispiel 1 umgesetzt. Nach der ersten Stufe betrug der  
Wirksubstanzgehalt etwa 75 Gew.-%, die Verseifungszahl lag  
bei 22 mg KOH/g Produkt.

45

## Vergleichsbeispiel 1:

## 25

Handelsübliches Polyisobuten mit  $M_w = 1630$ ,  $M_n = 1000$  und einer Polydispersität von 1,63 wurde analog Beispiel 1 umgesetzt.

## 5 Vergleichsbeispiel 2:

Handelsübliches Polyisobuten mit  $M_w = 4370$ ,  $M_n = 2300$  und einer Polydispersität von 1,90 wurde analog Beispiel 1 umgesetzt.

10

## III Anwendungstechnische Prüfung

## 1. Dispergierwirkung

15 Zur Bewertung der Dispergierwirkung wurde ein Tüpfertest gemäß "Les Huiles pour Moteurs et la Graissage des Moteurs" von A. Schilling, 1962, Vol. 1, Seite 89 ff, durchgeführt. Dazu wurde eine Dieselrußöl-Dispersion mit einem Gehalt von 3 Gew.-% des zu prüfenden Additivs hergestellt. Ein Tropfen der  
20 Dispersion wurde zur Papierchromatographie auf ein Filterpapier aufgetragen und die Rußwanderung visuell bewertet und zwar anhand einer Skala von 0 bis 1000. Je höher der Wert war, desto besser war die Dispergierwirkung. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

25

## 2. Viskosität bei hohem Schergefälle

Die Bestimmung der Viskosität bei hohem Schergefälle erfolgte nach DIN 51377. Hierzu wurden die Additive der Beispiele 1  
30 und 2 und des Vergleichsbeispiels 1 jeweils mit einer üblichen Leichtlaufölformulierung in einer Menge von 5 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung abgemischt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Mit den Beispielen 1 und 2 wurde die  
35 Spezifikation 0W-30 erreicht, nicht jedoch mit dem Vergleichsbeispiel V1 und V2.

Tabelle 1

| Versuch | PIB-Derivat Bsp. | Dispergierwirkung | Viskosität bei -30°C [mPa·s] |
|---------|------------------|-------------------|------------------------------|
| 40 1    | 1                | 665               | 3000                         |
| 2       | 2                | 685               | 3200                         |
| 3       | V2               | 635               | 3400                         |

45

## 3. Scherstabilität

Die Bestimmung der Scherstabilität des Öls erfolgte durch Ermittlung des Viskositätsverlusts in einer Boschdüse nach DIN 51382 (Angaben in %, bezogen auf Ausgangsviskosität). Hierzu wurde eine Leichtlaufmotorenölformulierung 5W-40 mit dem Polyisobuten aus Herstellungsbeispiel 3 (PIB 3) spezifikationsgerecht für 10W40 additiviert.

Zu Vergleichszwecken wurde jeweils eine Leichtlaufölformulierung mit einem Olefincopolymeren OCP (Charakterisierung) und mit einem handelsüblichen Polyisobuten (PIB V2) mit einem Molekulargewicht  $M_N$  von 74000 und einer Polydispersität von 3,0 spezifikationsgerecht für 5W-40 Motorenöl additiviert. Die jeweils erforderlichen Mengen und Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| Versuch | Polymer | Menge [Gew.%] | Scherverlust |
|---------|---------|---------------|--------------|
| 4       | PIB 3   | 1,5           | 4 %          |
| 5       | PIBV2   | 2,5           | 15 %         |
| 6       | OCP     | 1,5           | 10 %         |

## Patentansprüche

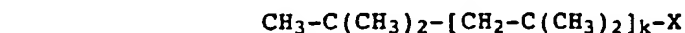
1. Polyisobutenyl-Derivate der Bernsteinsäure, erhältlich durch:
- 5
- i) Umsetzung eines Polyisobutens mit einem Gehalt reaktiver Endgruppen von wenigstens 80%, dessen Molekulargewichtsverteilung durch ein Maximum  $M_p$  der Verteilungskurve im Bereich von 500 bis 20000 Dalton und ein Verhältnis von
- 10 gewichtsmittlerem Molekulargewicht zu zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 charakterisiert ist, mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid;
- ii) Umsetzung des in i) erhaltenen Polyisobuten-Bernsteinsäure-Derivats mit wenigstens einer Verbindung I die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und/oder
- 15 eine OH-Gruppe aufweist, unter Bildung einer Amid- oder Ester-Bindung.
- 20 2. Polyisobutenyl-Derivat nach Anspruch 1, worin das Polyisobuten eine Molekulargewichtverteilung mit einem Maximum  $M_p$  im Bereich von 1500 bis 15000 aufweist.
3. Polyisobutenyl-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, worin die Verbindung I wenigstens eine primäre Aminogruppe aufweist.
- 25 4. Polyisobutenyl-Derivat nach Anspruch 3, worin die Verbindung I ausgewählt ist unter Diaminen der allgemeinen Formel Ia,
- 30 
$$H_2N-(R-NH)_m-A-(NH-R')_n-NH_2 \quad (Ia)$$
- worin
- A für  $C_2-C_{20}$ -Alkylen, das durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder
- 35 für  $C_5-C_{20}$ -Cycloalkylen steht;
- R, R' unabhängig voneinander für  $C_2-C_4$ -Alkylen stehen und
- n, m unabhängig voneinander für 0 bis 5 stehen.
- 40 5. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenaminen der allgemeinen Formel I gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 45 - Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend

- a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,
- 5 b) und wenigstens eine Verbindung II' mit wenigstens einer funktionellen Gruppe FG, die unter Polymerisationsbedingungen ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet, wobei FG ausgewählt ist unter Halogen, Acyloxy und Alkoxy, die an ein sekundäres oder tertiäres aliphatisches C-Atom, an ein allylisches
- 10 oder an ein benzylisches C-Atom gebunden sind,

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewis-Säure zu Verbindung II im Bereich von 10:1 bis 1:100 polymerisiert, wobei man

15 ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol-% erhält, dessen Molekulargewichtsverteilung ein Maximum  $M_p$  im Bereich von 500 bis 20000 und eine Polydispersität  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 aufweist, und

- 20 - das so erhaltene Polyisobuten sukzessiv mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und anschließend mit einer Verbindung I, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Amingruppe und/oder OH-Gruppe aufweist, umsetzt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Verbindung II ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel



worin k für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und X für Halogen, Alkyl- oder Acyloxy steht.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung II in einer Menge von 0,001 bis 0,3 mol je mol Isobuten einsetzt.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure ausgewählt ist unter Titan(IV)chlorid und Bortrichlorid.
- 40 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiatorsystem zusätzlich wenigstens eine aprotisch polare Verbindung III aufweist, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen
- 45



gebildeten Carbokation oder kationogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung II geeignet ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die  
5 Verbindung III ausgewählt ist unter Pyridin, Alkylpyridinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen mit wenigstens einer Si-O-Bindung.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung II und die Verbindung III  
10 in einem Molverhältnis von III:II im Bereich von 1:1 bis 1:1000 einsetzt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für die Polymerisation ausgewählt ist unter Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 C-Atomen,  
15 inerten Halogenkohlenwasserstoffen 1 bis 3 C-Atomen und deren Mischungen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung der Polyisobutene das Lösungsmittel bei Temperaturen von wenigstens 150°C entfernt.  
20
14. Verwendung eines Polyisobuten-Derivats gemäß Anspruch 1 als  
25 als Additive in Schmierstoffzusammensetzungen.
15. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Polyisobuten-Derivat gemäß Anspruch 1 in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.  
30
16. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 15 in Form eines Leichtlaufmotorenöls.
17. Verwendung von Polyisobutenen mit einem Maximum  $M_p$  der Molekulargewichtsverteilung im Bereich von > 20000 bis 120000 und einer Polydispersität  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 zur Verbesserung des Viskositätsindex von Schmierstoffzusammensetzungen.  
35
18. Schmierstoffzusammensetzung enthaltend wenigstens ein Polyisobuten mit einem Maximum  $M_p$  der Molekulargewichtsverteilung im Bereich von > 20000 bis 120000 und einer Polydispersität  $M_w/M_n$  unterhalb von 1,4 in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.  
40

## 30

19. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 18, enthaltend zusätzlich wenigstens ein Polyisobuten-Derivat der Bernsteinsäure gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Application No.  
 PCT/EP 02/14486

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08F8/32 C10M149/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP 0 031 236 A (THE BRITISH PETROLEUM CO., LTD.) 1 July 1981 (1981-07-01)<br>page 3, line 1 - line 14<br>page 4, line 16 - line 29; claims 1-9<br>---   | 1                     |
| Y          | DE 29 04 314 A (BASF AG)<br>14 August 1980 (1980-08-14)<br>the whole document<br>---  | 1-19                  |
| Y          | US 5 286 823 A (H. P. RATH)<br>15 February 1994 (1994-02-15)<br>cited in the application<br>column 4, line 26 - line 39<br>column 5, line 45 - column 6, line 26<br>column 8, line 38 - line 60; claim 1<br>---<br>-/-- | 1-19                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

26/05/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No.

PCT/EP 02/14486

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y  | EP 0 279 456 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)<br>24 August 1988 (1988-08-24)<br>the whole document<br>---   | 1-19                  |
| Y  | EP 0 341 012 A (EDISON POLYMER INNOVATION CORPORATION) 8 November 1989 (1989-11-08)<br>cited in the application<br>page 4, line 27 - line 56; claims 1-8<br>---  | 1-19                  |
| A  | DE 196 45 430 A (BASF AG)<br>7 May 1998 (1998-05-07)<br>claims 1-16<br>---   | 1                     |
| A  | EP 0 604 408 A (THE LUBRIZOL CORPORATION)<br>29 June 1994 (1994-06-29)<br>page 3, line 26 -page 4, line 49<br>page 5, line 39 -page 7, line 21<br>page 8, line 36 -page 15, line 12; claims 1-6<br>--- | 1                     |
| A  | GB 2 007 234 A (OROBIS LTD.)<br>16 May 1979 (1979-05-16)<br>claims 1-22<br>---   | 1                     |
| A  | US 5 703 183 A (T. D. SHAFFER)<br>30 December 1997 (1997-12-30)<br>claims 1-15<br>---  | 1                     |
| A  | EP 0 471 248 A (BASF AG)<br>19 February 1992 (1992-02-19)<br>claims 1-7<br>-----   | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. No. PCT/EP 02/14486

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 31236                                  | A | 01-07-1981          | CA 1146944 A1              | 24-05-1983          |
|   |   |                     | DE 3066324 D1              | 01-03-1984          |
|   |   |                     | DK 545380 A                | 21-06-1981          |
|   |   |                     | EP 0031236 A2              | 01-07-1981          |
|   |   |                     | ES 8202583 A1              | 01-05-1982          |
|   |   |                     | JP 56093798 A              | 29-07-1981          |
|   |   |                     | NO 803791 A , B,           | 22-06-1981          |
| DE 2904314                                | A | 14-08-1980          | DE 2904314 A1              | 14-08-1980          |
|   |   |                     | EP 0016312 A1              | 01-10-1980          |
|   |   |                     | JP 55104309 A              | 09-08-1980          |
| US 5286823                                | A | 15-02-1994          | EP 0628575 A1              | 14-12-1994          |
|   |   |                     | BE 1006694 A5              | 22-11-1994          |
|   |   |                     | US 5408018 A               | 18-04-1995          |
|   |   |                     | AT 142232 T                | 15-09-1996          |
|   |   |                     | DE 59303667 D1             | 10-10-1996          |
|   |   |                     | ES 2093318 T3              | 16-12-1996          |
| EP 279456                                 | A | 24-08-1988          | JP 1924833 C               | 25-04-1995          |
|   |   |                     | JP 6051752 B               | 06-07-1994          |
|   |   |                     | JP 63205304 A              | 24-08-1988          |
|   |   |                     | DE 3853691 D1              | 08-06-1995          |
|   |   |                     | DE 3853691 T2              | 07-09-1995          |
|   |   |                     | EP 0279456 A2              | 24-08-1988          |
|   |   |                     | US 4870144 A               | 26-09-1989          |
| EP 341012                                 | A | 08-11-1989          | CA 1326322 A1              | 18-01-1994          |
|   |   |                     | DE 68904109 D1             | 11-02-1993          |
|   |   |                     | DE 68904109 T2             | 17-06-1993          |
|   |   |                     | EP 0341012 A2              | 08-11-1989          |
|   |   |                     | JP 1318014 A               | 22-12-1989          |
|   |   |                     | US 5169914 A               | 08-12-1992          |
| DE 19645430                               | A | 07-05-1998          | DE 19645430 A1             | 07-05-1998          |
|   |   |                     | AT 201420 T                | 15-06-2001          |
|   |   |                     | AU 747797 B2               | 23-05-2002          |
|   |   |                     | AU 7001898 A               | 29-05-1998          |
|   |   |                     | BR 9712737 A               | 19-10-1999          |
|   |   |                     | CZ 9901533 A3              | 15-09-1999          |
|   |   |                     | DE 59703618 D1             | 28-06-2001          |
|   |   |                     | DK 935620 T3               | 06-08-2001          |
|   |   |                     | WO 9820053 A1              | 14-05-1998          |
|   |   |                     | EP 0935620 A1              | 18-08-1999          |
|   |   |                     | ES 2158601 T3              | 01-09-2001          |
|   |   |                     | GR 3035947 T3              | 31-08-2001          |
|   |   |                     | HU 9904283 A2              | 28-04-2000          |
|   |   |                     | JP 2001503464 T            | 13-03-2001          |
|   |   |                     | KR 2000053025 A            | 25-08-2000          |
|   |   |                     | NO 992141 A                | 04-05-1999          |
|   |   |                     | NZ 335418 A                | 22-12-2000          |
|   |   |                     | PL 333069 A1               | 08-11-1999          |
|   |   |                     | PT 935620 T                | 28-09-2001          |
|   |   |                     | SK 56399 A3                | 14-02-2000          |
|   |   |                     | TR 9900973 T2              | 21-07-1999          |
|   |   |                     | US 6133209 A               | 17-10-2000          |
| EP 604408                                 | A | 29-06-1994          | US 4968853 A               | 06-11-1990          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Publication No  
PCT/EP 02/14486

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 604408                                 | A                   | EP 0604408 A1              | 29-06-1994          |
|   |                     | AT 114161 T                | 15-12-1994          |
|   |                     | AT 152137 T                | 15-05-1997          |
|   |                     | AU 608702 B2               | 11-04-1991          |
|   |                     | AU 3214389 A               | 01-08-1989          |
|   |                     | CA 1312696 A1              | 12-01-1993          |
|   |                     | DE 3852132 D1              | 22-12-1994          |
|   |                     | DE 3852132 T2              | 01-06-1995          |
|   |                     | DE 3855892 D1              | 28-05-1997          |
|   |                     | DE 3855892 T2              | 18-09-1997          |
|   |                     | DE 349639 T1               | 13-06-1990          |
|   |                     | EP 0349639 A1              | 10-01-1990          |
|   |                     | JP 2765739 B2              | 18-06-1998          |
|   |                     | JP 4500529 T               | 30-01-1992          |
|   |                     | WO 8906247 A2              | 13-07-1989          |
|   |                     | US 5345024 A               | 06-09-1994          |
|   |                     | US 5364994 A               | 15-11-1994          |
|   |                     | ZA 8809678 A               | 27-09-1989          |
| GB 2007234                                | A                   | 16-05-1979                 | NONE                |
| US 5703183                                | A                   | 30-12-1997                 | US 6074978 A        |
|   |                     |                            | 13-06-2000          |
| EP 471248                                 | A                   | 19-02-1992                 | DE 4025961 A1       |
|   |                     |                            | 20-02-1992          |
|   |                     |                            | DE 4030914 A1       |
|   |                     |                            | 30-04-1992          |
|   |                     |                            | CA 2048507 A1       |
|   |                     |                            | 17-02-1992          |
|   |                     |                            | DE 59108551 D1      |
|   |                     |                            | 27-03-1997          |
|   |                     |                            | EP 0471248 A1       |
|   |                     |                            | 19-02-1992          |
|   |                     |                            | ES 2097169 T3       |
|   |                     |                            | 01-04-1997          |
|   |                     |                            | JP 4233916 A        |
|   |                     |                            | 21-08-1992          |
|   |                     |                            | US 5212248 A        |
|   |                     |                            | 18-05-1993          |
|   |                     |                            | US 5332791 A        |
|   |                     |                            | 26-07-1994          |

## INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

In national symbol

PCT/EP 02/14486

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08F/32 C10M149/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHED AREAS

Researcher's Minimum Test Substance (Classification System and Classification Symbols)  
 IPK 7 C08F C10M

Researcher's but not to the Minimum Test Substance belonging Publications, so far as these fall under the researched areas

During the international research consulted electronic database (Name of the database and evtl. used search terms)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. AS ESSENTIALLY RELEVANT DOCUMENTS

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | EP 0 031 236 A (THE BRITISH PETROLEUM CO., LTD.) 1. Juli 1981 (1981-07-01)<br>Seite 3, Zeile 1 - Zeile 14<br>Seite 4, Zeile 16 - Zeile 29; Ansprüche 1-9  | 1                  |
| Y          | DE 29 04 314 A (BASF AG)<br>14. August 1980 (1980-08-14)<br>das ganze Dokument  | 1-19               |
| Y          | US 5 286 823 A (H. P. RATH)<br>15. Februar 1994 (1994-02-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 39<br>Spalte 5, Zeile 45 - Spalte 6, Zeile 26<br>Spalte 8, Zeile 38 - Zeile 60; Anspruch 1 | 1-19               |
|            | -/--  |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y          | EP 0 279 456 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)<br>24. August 1988 (1988-08-24)<br>das ganze Dokument<br>---   | 1-19               |
| Y          | EP 0 341 012 A (EDISON POLYMER INNOVATION CORPORATION) 8. November 1989 (1989-11-08)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 4, Zeile 27 - Zeile 56; Ansprüche 1-8<br>---  | 1-19               |
| A          | DE 196 45 430 A (BASF AG)<br>7. Mai 1998 (1998-05-07)<br>Ansprüche 1-16<br>---  | 1                  |
| A          | EP 0 604 408 A (THE LUBRIZOL CORPORATION)<br>29. Juni 1994 (1994-06-29)<br>Seite 3, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 49<br>Seite 5, Zeile 39 -Seite 7, Zeile 21<br>Seite 8, Zeile 36 -Seite 15, Zeile 12;<br>Ansprüche 1-6<br>--- | 1                  |
| A          | GB 2 007 234 A (OROBIS LTD.)<br>16. Mai 1979 (1979-05-16)<br>Ansprüche 1-22<br>---  | 1                  |
| A          | US 5 703 183 A (T. D. SHAFFER)<br>30. Dezember 1997 (1997-12-30)<br>Ansprüche 1-15<br>---   | 1                  |
| A          | EP 0 471 248 A (BASF AG)<br>19. Februar 1992 (1992-02-19)<br>Ansprüche 1-7<br>-----   | 1                  |



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Inventarzeichen

PCT/EP 02/14486

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 31236 A   | 01-07-1981                    | CA 1146944 A1                     | 24-05-1983                    |
|  |                               | DE 3066324 D1                     | 01-03-1984                    |
|  |                               | DK 545380 A                       | 21-06-1981                    |
|  |                               | EP 0031236 A2                     | 01-07-1981                    |
|  |                               | ES 8202583 A1                     | 01-05-1982                    |
|  |                               | JP 56093798 A                     | 29-07-1981                    |
|  |                               | NO 803791 A , B,                  | 22-06-1981                    |
| DE 2904314 A                                       | 14-08-1980                    | DE 2904314 A1                     | 14-08-1980                    |
|  |                               | EP 0016312 A1                     | 01-10-1980                    |
|  |                               | JP 55104309 A                     | 09-08-1980                    |
| US 5286823 A                                       | 15-02-1994                    | EP 0628575 A1                     | 14-12-1994                    |
|  |                               | BE 1006694 A5                     | 22-11-1994                    |
|  |                               | US 5408018 A                      | 18-04-1995                    |
|  |                               | AT 142232 T                       | 15-09-1996                    |
|  |                               | DE 59303667 D1                    | 10-10-1996                    |
|  |                               | ES 2093318 T3                     | 16-12-1996                    |
| EP 279456 A  | 24-08-1988                    | JP 1924833 C                      | 25-04-1995                    |
|  |                               | JP 6051752 B                      | 06-07-1994                    |
|  |                               | JP 63205304 A                     | 24-08-1988                    |
|  |                               | DE 3853691 D1                     | 08-06-1995                    |
|  |                               | DE 3853691 T2                     | 07-09-1995                    |
|  |                               | EP 0279456 A2                     | 24-08-1988                    |
| EP 341012 A  | 08-11-1989                    | US 4870144 A                      | 26-09-1989                    |
|  |                               | CA 1326322 A1                     | 18-01-1994                    |
|  |                               | DE 68904109 D1                    | 11-02-1993                    |
|  |                               | DE 68904109 T2                    | 17-06-1993                    |
|  |                               | EP 0341012 A2                     | 08-11-1989                    |
|  |                               | JP 1318014 A                      | 22-12-1989                    |
| DE 19645430 A                                      | 07-05-1998                    | US 5169914 A                      | 08-12-1992                    |
|  |                               | DE 19645430 A1                    | 07-05-1998                    |
|  |                               | AT 201420 T                       | 15-06-2001                    |
|  |                               | AU 747797 B2                      | 23-05-2002                    |
|  |                               | AU 7001898 A                      | 29-05-1998                    |
|  |                               | BR 9712737 A                      | 19-10-1999                    |
|  |                               | CZ 9901533 A3                     | 15-09-1999                    |
|  |                               | DE 59703618 D1                    | 28-06-2001                    |
|  |                               | DK 935620 T3                      | 06-08-2001                    |
|  |                               | WO 9820053 A1                     | 14-05-1998                    |
|  |                               | EP 0935620 A1                     | 18-08-1999                    |
|  |                               | ES 2158601 T3                     | 01-09-2001                    |
|  |                               | GR 3035947 T3                     | 31-08-2001                    |
|  |                               | HU 9904283 A2                     | 28-04-2000                    |
|  |                               | JP 2001503464 T                   | 13-03-2001                    |
|  |                               | KR 2000053025 A                   | 25-08-2000                    |
|  |                               | NO 992141 A                       | 04-05-1999                    |
|  |                               | NZ 335418 A                       | 22-12-2000                    |
|  |                               | PL 333069 A1                      | 08-11-1999                    |
|  |                               | PT 935620 T                       | 28-09-2001                    |
|  |                               | SK 56399 A3                       | 14-02-2000                    |
|  |                               | TR 9900973 T2                     | 21-07-1999                    |
|  |                               | US 6133209 A                      | 17-10-2000                    |
| EP 604408 A  | 29-06-1994                    | US 4968853 A                      | 06-11-1990                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

in der Patentfamilie  
PCT/EP 02/14486

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 604408  | A                             | EP 0604408 A1                     | 29-06-1994                    |
|  |                               | AT 114161 T                       | 15-12-1994                    |
|  |                               | AT 152137 T                       | 15-05-1997                    |
|  |                               | AU 608702 B2                      | 11-04-1991                    |
|  |                               | AU 3214389 A                      | 01-08-1989                    |
|  |                               | CA 1312696 A1                     | 12-01-1993                    |
|  |                               | DE 3852132 D1                     | 22-12-1994                    |
|  |                               | DE 3852132 T2                     | 01-06-1995                    |
|  |                               | DE 3855892 D1                     | 28-05-1997                    |
|  |                               | DE 3855892 T2                     | 18-09-1997                    |
|  |                               | DE 349639 T1                      | 13-06-1990                    |
|  |                               | EP 0349639 A1                     | 10-01-1990                    |
|  |                               | JP 2765739 B2                     | 18-06-1998                    |
|  |                               | JP 4500529 T                      | 30-01-1992                    |
|  |                               | WO 8906247 A2                     | 13-07-1989                    |
|  |                               | US 5345024 A                      | 06-09-1994                    |
|  |                               | US 5364994 A                      | 15-11-1994                    |
|  |                               | ZA 8809678 A                      | 27-09-1989                    |
| GB 2007234   | A                             | 16-05-1979                        | KEINE                         |
| US 5703183   | A                             | 30-12-1997                        | US 6074978 A                  |
|  |                               |                                   | 13-06-2000                    |
| EP 471248  | A                             | 19-02-1992                        | DE 4025961 A1                 |
|  |                               |                                   | DE 4030914 A1                 |
|  |                               |                                   | CA 2048507 A1                 |
|  |                               |                                   | DE 59108551 D1                |
|  |                               |                                   | EP 0471248 A1                 |
|  |                               |                                   | ES 2097169 T3                 |
|  |                               |                                   | JP 4233916 A                  |
|  |                               |                                   | US 5212248 A                  |
|  |                               |                                   | US 5332791 A                  |